



KAISERLICHES



PATENTAMT.

AUSGEGEBEN DEN 16. APRIL 1908.

PATENTSCHRIFT

— № 197308 —

KLASSE 12 o. GRUPPE 5.

C. F. BOEHRINGER & SÖHNE IN WALDHOF B. MANNHEIM.

Verfahren zur Darstellung von Mono- und Dichlorhydrin aus Glycerin
und gasförmiger Salzsäure.

Patentiert im Deutschen Reich vom 20. November 1906 ab.

Es wurde gefunden, daß sich die Bildung von Monochlorhydrin und Dichlorhydrin aus Glycerin und gasförmiger Salzsäure mit guter Ausbeute und bei verhältnismäßig niedriger Temperatur vollzieht, wenn man dem Glycerin geringe Mengen (etwa 1 bis 2 Prozent) einer organischen Carbonsäure, wie Essigsäure, Propionsäure, Ameisensäure, Bernsteinsäure, Azelainsäure, Zimtsäure, Phenyllessigsäure usw., als Katalysator zusetzt. Die gasförmige Salzsäure wird unter diesen Umständen sehr rasch vom Glycerin aufgenommen; destilliert man, nachdem die entsprechende Gewichtszunahme erreicht ist, im Vakuum, so erhält man je nach der angewandten Salzsäuremenge Mono- oder Dichlorhydrin in guter Ausbeute (bis 85 Prozent der Theorie). Derartige hohe Ausbeuten sind nach dem bisher bekannten Verfahren aus Glycerin und gasförmiger Salzsäure (Berthelot, Ann. chim. phys. 41, 296) nicht im entferntesten zu erreichen, abgesehen davon, daß die Berthelotsche Methode ein längeres Erhitzen des salzsäurehaltigen Glycerins auf hohe Temperaturen erfordert.

Zur Darstellung von Dichlorhydrin aus Glycerin und Salzsäure hat Reboul (Ann. chim. phys. 3. Serie, Bd. 60, 18) bereits Eisessig zugesetzt; er verwendet aber die Essigsäure als Verdünnungsmittel und schreibt infolgedessen ein Teil Eisessig auf ein Teil Glycerin vor. Abgesehen davon, daß bei dem Reboulschen Verfahren im Vergleich zu dem vorliegenden sehr große Mengen Eis-

essig verbraucht werden, hat jene Methode noch den Nachteil, daß sie nur mäßige Ausbeuten und ein schwer zu reinigendes Produkt erzielt, indem Nebenreaktionen störend auftreten (Hübner und Müller, Ann. 159, 170).

Als besonderer Vorteil des neuen Verfahrens ist noch hervorzuheben, daß es auf demselben Wege und mit derselben Apparatur lediglich durch Variation der Salzsäuremenge die Darstellung sowohl von Monochlorhydrin wie von Dichlorhydrin gestattet.

Beispiele:

1. In 1 kg Glycerin (spez. Gew. 1,25), dem 20 g Eisessig hinzugefügt sind, wird bei einer Temperatur von 95° trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Nachdem eine Gewichtszunahme von 460 g erreicht ist, entsprechend etwas mehr als 1 Mol. Salzsäure, wird die Reaktionsflüssigkeit bei einem Druck von 15 bis 20 mm der Destillation unterworfen, wobei von 135 bis 165° Monochlorhydrin übergeht in einer Menge von 840 g = 85 Prozent der theoretischen Ausbeute. Der Vorlauf enthält 43 g Dichlorhydrin, der Destillationsrückstand besteht aus unverändertem Glycerin. Es ist nicht unbedingt erforderlich, bei 95° zu arbeiten. Die Reaktion verläuft auch schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen (bis hinunter zu 20°) mit guter Ausbeute, erfordert aber dann natürlich mehr Zeit.

2. In eine Lösung von 20 g Propionsäure und 1 kg Glycerin (spez. Gew. 1,26) wird

BEST AVAILABLE COPY

unter Erwärmen auf dem Dampfbade trockene Salzsäure eingeleitet. Nach kurzer Zeit ist eine Gewichtszunahme von 375 g erreicht, worauf bei 9 bis 10 mm Druck die Vakuumdestillation vorgenommen wird. Bei 114 bis 115° gehen 163 g Monochlorhydrin über (= 74 Prozent der Theorie), im Rückstand bleiben 47 g unverändertes Glycerin.

Auf ähnliche Weise erhält man bei Zusatz von 2 Prozent Bernsteinsäure Ausbeuten von 72 Prozent der Theorie an Monochlorhydrin, bei Zusatz von 2 Prozent Azelainsäure 71 Prozent Monochlorhydrin, bei Zusatz von 2 Prozent Zimtsäure 67 Prozent Monochlorhydrin usw.

3. 1 kg Glycerin, dem 20 g Eisessig zugesetzt wird, wird auf dem Dampfbade erwärmt und ein lebhafter Strom von trockener Salzsäure eingeleitet. Nachdem eine Gewichtszunahme von 825 g (etwa 2 Mol. HCl) erreicht ist, wird im Vakuum bei 25 mm Druck fraktioniert. Unter 70° geht ein Gemisch von wässriger Salzsäure, Essigsäure und einem Teile des gebildeten Dichlorhydrins über, woraus das letztere durch Neutralisation abgeschieden werden kann; bei 83 bis

88° destilliert dann die Hauptmenge des Dichlorhydrins, zwischen 120 bis 165° geht etwas Monochlorhydrin über, während als Rückstand unverändertes Glycerin verbleibt. Es werden so erhalten 1,053 kg Dichlorhydrin (= 84 Prozent der Theorie), 132 g Monochlorhydrin (= 11 Prozent der Theorie), während 50 g Glycerin (= 5 Prozent) zurückgewonnen werden.

Der Zusatz der Carbonsäure kann auch wesentlich über 2 Prozent der Glycerinmenge erhöht werden, aber nicht über 30 Prozent, da von hier ab die Nebenreaktionen infolge Beteiligung der Carbonsäure an der Reaktion so störend sind, daß das Verfahren unrentabel wird.

PATENT-ANSPRUCH:

Verfahren zur Darstellung von Mono- und Dichlorhydrin aus Glycerin und gasförmiger Salzsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Glycerin eine organische Carbonsäure in einer Menge von weniger als 30 Prozent der Glycerinmenge zugesetzt.

L1 ANSWER 1 OF 1 CA COPYRIGHT 2006 ACS on STN

AN 2:10921 CA

OREF 2:2429g-h

TI Mono- and dichlorhydrin.

PA C. F. Boehringer & Sohne

DT Patent

LA Unavailable

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	DE 197308		19061120	DE	<--
AB	Process of producing mono- and dichlorhydrin from glycerol and gaseous HCl at comparatively low temperatures, characterized by adding to the glycerol small quantities (about 1-2%) of an organic carboxylic acid, as acetic, propionic, formic, succinic, rosaniline, cinnamic, phenylacetic, etc., as catalytic agents. The products go over upon fractional distillation in vacuo.				

THIS PAGE BLANK (USPTO)